

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月1日 (01.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/15178 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 12/00 (SHIMA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒254-0076 神奈川県平塚市新町1番75号 田中貴金属工業株式会社 平塚工場内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/02223
- (22) 国際出願日: 2000年4月6日 (06.04.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/272900 1999年8月20日 (20.08.1999) JP
- (74) 代理人: 田中大輔 (TANAKA, Daisuke); 〒113-0033 東京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 嶋 邦弘
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AUXILIARY MATERIAL FOR SUPERCONDUCTIVE MATERIAL

WO 01/15178 A1

(54) 発明の名称: 超伝導材用補助材料

(57) Abstract: An auxiliary material for a superconductive material, characterized in that it comprises Ag and, dispersed therein, MgO or MgO and NiO which are formed by inside oxidation. It is particularly preferred that the weight ratio of Ag to MgO or MgO and NiO satisfies the composition: MgO: 0.03 to 3.3 wt %, balance: Ag; or the composition: MgO: 0.01 to 1.7 wt %, NiO: 0.02 to 1.3 wt %, balance: Ag. The auxiliary material for a superconductive material can be prepared by a method comprising melting and casting a base material comprising an Ag-Mg composition or an Ag-Mg-Ni composition, pre-rolling the resulting ingot, then subjecting the pre-rolled product to an inside oxidation treatment in an oxygen atmosphere at a temperature of 650 to 850 °C under a pressure of 3 to 10 atm for 20 to 80 hr, and then rolling the treated material to a predetermined thickness. The above auxiliary material for a superconductive material can provide a tape or a wire which exhibits excellent stability even under severe heat energy, that is, is free from softening by heat, does not react with a superconductive material, and has a markedly high mechanical strength.

[続葉有]



---

(57) 要約:

本発明は、MgO、又は、MgOとNiOとを内部酸化によりAg中に分散せしめたものであることを特徴とする超伝導材補助材料である。ここでのAgとMgO、又は、AgとMgOとNiOとの重量比は、MgO: 0.03~3.3重量%、残部Ag、又は、MgO: 0.01~1.7重量%、NiO: 0.02~1.3重量%、残部Agとするのが特に好ましい。そして、本発明に係る超伝導材補助材料は、Ag-Mg組成物又はAg-Mg-Ni組成物からなる母材を溶解・鑄造後、目的の厚さに加工する途中で温度650~850℃、時間20~80h、圧力3~10atmの酸素雰囲気中で内部酸化処理を施し、さらに、その加工することで製造することができる。

本発明によれば、超伝導材用補助材料として、過酷な熱エネルギーの下にあっても安定性、すなわち、熱による軟化がなく超伝導材との反応もなく、機械的強度の非常に高いテープ又は線条を得ることができる

## 明細書

## 超伝導材用補助材料

## 発明の技術分野

本発明は、テープ状又は線状の超伝導材料の機械的歪み特性を向上させるために用いられる補助材料に関する。詳しくは、A g を基材とするテープ又はパイプ材に関し、特定のA g 合金組成とその酸化処理方法により熱安定性、即ち過酷な熱エネルギー下でも軟化がなく、機械的強度に優れた超伝導材用補助材料に関するものである。

## 発明の背景

超伝導材として、近年において金属系超伝導材から酸化物系超伝導材に関心がもたれて暫く経つが、これらは臨界温度及び磁界・磁場の高さにより広範な用途を持ち、その応用形態の一つとしてテープ及び線材などの導体がある。

ここで、酸化物系伝導材はセラミックスの部類に入るものであるため、脆さを持つことから実用化するためには金属材料をテープにして補助材料として多層に複合して用いるか、同パイプに充状して機械的歪み特性向上に負う所が大きい。

この超伝導材用補助材料には、超伝導材を補助する上で、可撓性を有することが重要な要素として求められており、亀裂や折れが生じてはならない。そこで、従来種々の試みが成された材料が市場に出ている。

そして、この補助材料としては、従来、A g を主成分とした多くの合金材料が知られている。このように、超伝導補助材料において、数種の合金元素を添加するのは、A g は本来熱安定性と機械的強度に欠けるということによるものである

幾つかの従来例を示すと、まず、特開平6-283056号公報に紹

介されているのは、金属基材としてのA g合金中のM g、N iが原子%で1%以下で、同0.5%以下のT i、M n、同30%以下のA u、同2%以下のC u、の中の少なくとも1種を含む材料である。

また、特開平8-241635号公報には、A g中に含まれるM g O、N i Oの少なくとも1種を、M g、N iに換算して0.01~0.5質量%を含む材料が記載されている。この従来例は伸線加工後の銀合金を大気中で800~900℃、5~50時間酸化することで、合金の表面70μmのみを酸化したものである。

しかしながら、これらの従来技術は、超伝導材補助材料として求められる機械的強度、可撓性、柔軟性において必ずしも十分なものとはいえない。即ち、上記第1の従来技術においては、この技術に係るパイプ材に超伝導材を充填し加工を行った場合、伸線加工時にパイプに亀裂が入り破増してしまうことがある。また、第2の従来技術においては加工時の柔軟性においては問題ないものの、過酷な熱エネルギー条件下にあっては当然機械的強度に不足なものであると考えられる。

#### 発明の開示

そこで、本発明は機械的強度、可撓性、柔軟性に富み、超伝導材補助材料として十分な特性を有する合金材料を提供することを目的とする。

本発明者は、この課題を解決すべく研究を重ねた結果、超伝導材用補助材料の熱エネルギーへの耐久性ならびに機械的強度を向上させるためには、A gを主成分として、この母材中に内部酸化によりM g、N i酸化物を分散させることが解決の方法であるとの知見から、如何にしたら、その内部酸化物でも亀裂や破損が生じないかを課題とし、これを特定の組成物比及び内部酸化方法によって達成し得たのである。

請求の範囲第1項の発明は、超伝導材料の加工に用いるパイプ状又はテープ状のA g合金補助材料において、A gを基材とし、このA g基材に内部酸化により形成されるM g O、又は、M g O及びN i Oを分散させて成り、M g O:0.03~3.3重量%、残部A g、又は、M g O:

0.01～1.7重量%、NiO:0.02～1.3重量%、残部Agであることを特徴とする超伝導材用補助材料である。

本発明は、内部酸化によりMgO及びNiOを分散させるものであり、このような構成は、上記従来技術には全く開示されていない。即ち、上記第1の従来技術は本発明と異なる大気中での酸化によるものであり、また、本発明において特定している量の酸化物を示唆する記載はない。また、第2の従来技術はAgの表面のみ70 $\mu$ m酸化するものである。本発明においては超伝導材と補助材料とを一体化する前のAg合金を、特定の条件下でMg、Niを内部酸化させたものを用いている点が大きく異なり、従来例では得られなかった補助材料が完成出来たのである。

ここで、本発明において合金組成を、AgにMgOのみを分散させる場合は、MgOの重量比を0.03～3.3重量%とし、MgO及びNiOを分散させる場合は、MgO及びNiOの重量比を各々0.01～1.7重量%、0.02～1.3重量%とするのは、MgO及びNiOが共に0.01重量%、0.02重量%未満では機械的強度の改善がみられないからである。また、各々1.7重量%、1.3重量%を超えると硬くなり過ぎて加工が困難となるからである。

そして、この本発明に係る超伝導材補助材料の製造方法としては、Ag-Mg又はAg-Mg-Ni組成物からなる母材を溶解・鑄造後、圧延又は伸管し、目的の厚さ又は長さに加工作途中、温度650～850℃、時間20～80時間、圧力3～10atmの酸素雰囲気中で内部酸化処理を施し、さらに、その材料を圧延又は伸管し、目的寸法の厚さ又は長さのテープ又はパイプとするものである。

母材のAgMg又はAgMgNi組成物を加工途上で内部酸化せしめる過程においては、高温加圧下で酸素が浸透して内部のMg及びNiと逐次酸化してゆくが、Agそのものは酸化されず、むしろ酸素を通過させ中心部まで酸素を送り込む役割を果たしている。そして、この際の内部酸化処理温度の特に好ましい範囲としては、700～800℃である。

また、この請求の範囲第2項に記載の方法により超伝導材用補助材料を製造する際には、特許請求の範囲第3項のように、母材であるAg-Mg組成物又はAg-Mg-Ni組成物の組成として、Mg：0.02～2.0重量%、残部Ag、又は、Mg：0.01～1.0重量%、Ni：0.01～1.0重量%、残部Agであるものを適用するのが好ましい。

母材の組成をこの範囲とすることで、MgO及びNiOの重量比を本発明の超伝導材用補助材料として望ましい組成範囲、即ち、MgO：0.03～3.3重量%、又は、MgO：0.01～1.7重量%、NiO：0.02～1.3重量%の範囲内とすることができるからである。

そして、このように、特定の比重のMg、Niを特定の条件で予め内部酸化させておくことにより、線材としても可撓性のある十二分に強度の高い製品とすることが出来る。

さらに、本発明における線材としてのパイプ材は、脆さのある酸化物超伝導材を内部に充填したものを伸長して用いるが、偏平なテープ材にあっては、酸化物超伝導材と複合し、これを複数層重ねたものをAg合金酸化物で覆って用いる。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例により詳細に説明する。

実施例1：Ag-Mg：0.1重量%-Ni：0.1重量%の組成物を溶解し、長さ250mm、直径108mmの円柱状に鋳造したものを、外径68mm×内径40mm寸法に穴あけ加工し、つぎに伸管加工（粗加工）して外径46mm×内径38mm、肉厚4.0mmの筒体とした。そして、この筒体を温度750℃、時間50h、圧力5atmの酸素雰囲気中で内部酸化処理を施した。内部酸化処理後の材料は、Ag-MgO：0.13重量%-NiO：0.17重量%であった。

それをさらに、伸管加工（仕上げ加工）して外径25mm×内径22mm、肉厚1.5mmのパイプ状とした。

この材料の加工後の特性は、引張強さ 510 MPa、硬さ 95 Hv、導電率は 71 % IACS、伸び 1.0 %、ヤング率  $3.45 \times 10^4$  MPa、比抵抗  $2.40 \times 10^{-8} \Omega m$  であった。

これに酸化物超伝導材を充填し、複数本の束とし伸線加工して超伝導線条を得たが、亀裂や断線もなく加工性は良好であった。

実施例 2～4：実施例 1 と同様の方法にて、Ag-Mg 又は Ag-Mg-Ni からなる母材を加工し、内部酸化処理を行い、超伝導材用補助材料を製造した。そして、これらの材料特性を測定した。各実施例で製造した材料の組成及び材料特性の測定結果を表 1 に示す。

表 1

		組成		引張り強さ (MPa)	硬さ (Hv)	伸び (%)	ヤング率 ( $\times 10^4$ MPa)	比抵抗 ( $\times 10^{-8} \Omega m$ )
		Mg MgO	Ni NiO	パイプ仕上り	パイプ仕上り	パイプ仕上り	パイプ仕上り	パイプ仕上り
実施例 1	酸化前	0.10	0.10	510	95	1.0	3.45	2.40
	酸化後	0.13	0.17					
実施例 2	酸化前	0.05	0.05	480	88	1.5	3.20	2.20
	酸化後	0.06	0.08					
実施例 3	酸化前	1.00	0.40	570	110	0.8	3.60	2.50
	酸化後	1.65	0.51					
実施例 4	酸化前	1.00	—	560	105	0.9	3.55	2.45
	酸化後	1.62	—					

これらについても酸化物超伝導材を充填し、複数本の束とし伸線加工して超伝導線条を得たが、亀裂や断線もなく加工性は良好であった。なおテープについても同様に行ったが、特性及び加工性ともに良好であった。



### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明は、従来知られていた超伝導材用補助材料に比して、 $\text{Ag}-\text{MgO}$ 又は $\text{Ag}-\text{MgO}-\text{NiO}$ を特定の割合の $\text{Ag}$ 合金としたこと、及び、特定の酸化処理方法を採用したこととの相乗作用により、超伝導材用補助材料として、過酷な熱エネルギーの下にあっても安定性、すなわち、熱による軟化がなく超伝導材との反応もなく、機械的強度の非常に高いテープ又は線条を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 超伝導材料の加工に用いるパイプ状又はテープ状のA g合金補助材料において、A gを基材とし、このA g基材に内部酸化により形成されるM g O、又は、M g O及びN i Oを分散させて成り、

M g O : 0 . 0 3 ~ 3 . 3 重量%、残部A g、又は、M g O : 0 . 0 1 ~ 1 . 7 重量%、N i O : 0 . 0 2 ~ 1 . 3 重量%、残部A gであることを特徴とする超伝導材用補助材料。

2. A g - M g 又はA g - M g - N i 組成物からなる母材を溶解・ casting 後、圧延又は伸管し、

目的の厚さ又は長さに加工作する途中で、温度6 5 0 ~ 8 5 0 °C、時間2 0 ~ 8 0 時間、圧力3 ~ 1 0 a t m の酸素雰囲気中で内部酸化処理を施し、

さらに、その材料を圧延又は伸管し、目的寸法の厚さ又は長さのテープ又はパイプとする超伝導材用補助材料の製造方法。

3. 母材であるA g - M g 組成物又はA g - M g - N i 組成物の組成は、M g : 0 . 0 2 ~ 2 . 0 重量%、残部A g、又は、M g : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量%、N i : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量%、残部A gである特許請求の範囲第2項に記載の超伝導材用補助材料の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01B12/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01B12/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS, SUPERCONDUCTIVE\* INTERNAL OXIDATION (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-45132, A (Vacuumschmelze GmbH), 18 February, 1994 (18.02.94), page 2, Column 1, lines 2-10; Column 2, lines 30-35; page 3, Column 3, lines 8-33; Column 4, lines 13-30 & DE, 4203524, A & EP, 554681, A	1-3
X	JP, 9-115355, A (Hitachi Cable, Ltd.), 02 May, 1997 (02.05.97), page 2, Column 1, lines 2-5, 21-32; Column 2, line 24 to page 3, Column 3, line 6; Column 4, lines 10-17 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 July, 2000 (04.07.00)

Date of mailing of the international search report  
11 July, 2000 (11.07.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/02223

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B12/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B12/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS、チョウデンドウ\*ナイブサンカ

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-45132, A (バクームシュメルツエ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング), 18, 2月, 1994 (18.02.94), 第2頁、第1欄、第2-10行、及び、第2欄、第30-35行、及び、第3頁、第3欄、第8-33行、及び、第4欄、第13-30行 &DE, 4203524, A &EP, 554681, A	1-3
X	JP, 9-115355, A (日立電線株式会社), 2, 5月, 1997 (02.05.97), 第2頁、第1欄、第2-5行、及	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.07.00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	び、第21-32行、及び、第2欄、第24行-第3頁、第3欄、第6行、及び、第4欄、第10-17行 (ファミリーなし)	